

# *Köpüklü Yüzdürme ile Feldspat / Kuvars Ayırımında Yüzey Kimyası*

## Surface Chemistry of Feldspat/Quartz Separation by Froth Flotation

Tevfik ÜTİNE (\*)

### ÖZET

Feldspat minerallerinin, fluorür ile canlandırarak ya da buna başvurmaksızın, köpüklü yüzdürme yöntemi ile kuvarsdan ayrılmasında söz konusu olan yüzey kimyasal olaylar 1980 yılına kadar yayımlanmış olan bilgiler ışığı altında gözden geçirilmektedir.

Fluorür ile canlandırma sırasında feldspat minerallerinin yüzeylerinde hiyerarit ( $K_2SiF_6$ ) benzeri yeni bir faz oluşmakta ve böylelikle, bazıları kuvarsa da ait olan, feldspata ait potansiyel belirleyen iyonlar etkilerini yitirirken hiyerarite ait olanlar, hiyerarit kaplı feldspat tanelerinin yüzey yük yoğunluklarının kuvarsinkinden daha yüksek olmasını ve giderek amin toplayıcılarla kuvarsdan daha çok yüzmeleri olanağını sağlamaktadır.

Fluorür ile canlandırma mekanizmasına getirilen bu açıklama yüksek sodyum, potasyum ve/veya kalsiyum iyonu derişimli palplarda feldspat mineralleri arası seçimli yüzdürme olanaklarını da açıklamaktadır.

Fluorürsüz ortamlarda feldspatı yüzdürerek kuvarsdan ayırmak için özgül yüzesoğurum koşullarından yararlanma yolları araştırılmaktadır. Bunun için (i) feldspat kristal yapısındaki Al, Ca vb. atomlara hekzametafosfat çoklu-iyonu gibi bir maddenin kimyasal yüzesoğurumu ile yük yoğunluğu arttırıldıktan (canlandırma) sonra aminler ile yüzdürme, (ii) bu aynı atomlara kimyasal yüzesoğurum yapacak sülfonatlarm aminler ile birlikte kullanılmaları, veya, (iii) feldspatı ağır metal iyonları ile canlandırdıktan sonra anyonik ve katyonik toplayıcıların birlikte kullanılmaları ile yüzdürme, araştırılan başlıca yöntemler olmaktadır.

(\*) Doç.Dr., Hacettepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Beytepe-ANKARA

## ABSTRACT

A review of the literature published prior to 1980 about the surface chemical reactions occurring during the froth, flotation separation of feldspar minerals from quartz, with or without employing the fluoride activation, indicates the following;

During the fluoride activation, a hiyararite-like ( $K_2SiF_6$ ) phase forms on the surfacial layers of the feldspar minerals and this process substitutes the potential determining ions of hiyararite for those of feldspars, some of which also function for quartz, therefore providing an ability for hiyararite-coated feldspar particles to gain heavier surfacial charge densities compared to that of quartz, leading to better collection of feldspars with ammine collectors.

This mechanism of fluoride activation also explains the possibility of selective flotation of feldspar minerals among themselves in the pulps containing high concentrations of sodium, potassium and/or calcium ions.

For the froth flotation separation of feldspars from quartz without employing the fluoride activation, the possible means of taking the advantage of the specific adsorption phenomena are being investigated. To this aim the main possibilities appear to be the flotation of feldspars (i) with ammine collectors after increasing the surfacial charge densities (i.e., activation) by previous chemical adsorption of a poly-anion such as hexametaphosphate onto the atoms such as Al, Ca etc. of feldspar crystal lattice, (ii) or, by using ammine collectors in mixtures with sulphonates which will be adsorbed onto the same lattice atoms, or, (iii) by using mixed anionic and cationic collectors after activating the feldspars with heavy metal ions.

## 1. GİRİŞ

İkinci Dünya Savaşı öncelerinde, öğütülmüş feldspat daha çok elle ayıklanmış yüksek kalite cevherlerden hazırlanırken 1936 yılında U.S. Bureau of Mines, Alabama Üniversitesi ve Golding-Keene Co. ile ortak bir çalışmaya başlayarak bugün yaygın olarak kullanılan zenginleştirme işlemlerinin temelini oluşturan yöntemi geliştirmişlerdir(1). "Minerals Yearbook, 1971" verilerine(95) göre 1961-71 yılları arasında ABD'nde yüzdürme ile zenginleştirilmiş feldspat tüketimi genel tüketim içinde % 60-62 dolaylarında sabit kalırken, elle ayıklanmış feldspat tüketimi % 23'den % 6 dolaylarına düşmüştür. Buna karşılık yalnızca renk veren ağır minerallerden ayıklanmış fakat ayrıca zenginleştirilmemiş feldspat—silis karışımı tüketimi % 15'den % 34'e çıkmıştır. Bu gelişme şüphesiz pazarlanacak son ürünlerin yapımında istenen bileşim nedeniyle bir maliyet gereği olarak ortaya çıkmaktadır. Nitekim 1970 ve 1971 ABD tüketiminde öğütülmüş feldspatın % 50-55'lik kısmı cam sanayiinde kullanılırken % 36'sı seramik eşya ve %9-10'u da emaye vd. alanlarda kullanılmıştır. Cam ürünler için özellikle TV tüpü yapımında potasyumlu feldspatların önemli bir yer tuttuğu ve zenginleştirmenin bu alanda gerekli olduğu anlaşılmaktadır.

Ülkemizde, kısa bir süre önce işletmeye alınan bir feldspat zenginleştirme tesisi bulunmaktadır. Yakın zamana kadar hammadde bileşiminin çok önemli olmadığı ve ihtiyacın zengin feldspat ve/veya feldspat-dışı kaynaklardan sağlandığı seramik ürünler ile pencere camı gibi yüksek nitelikli olmayan mamul madde üretiminin ağır basması bu durumu yaratmış olabilir. Oysa son yıllarda TV tüpü gibi daha yüksek nitelikli cam sanayiine geçilmesi, zengin yatakların tükenmesi ve ihracat olanaklarının artması sonucu kalitenin önem kazanması gibi nedenlerle bazı tesis kurma çabalarına geçildiği memnuniyetle duyulmaktadır. Daha önce bir çalışmamızda(96) ek olarak verilen bu derleme, biraz gecikmeli de olsa, böyle girişimlere yardımcı olmak üzere burada kamuoyuna sunulmaktadır.

Önemli bir nokta da konunun nükleer enerji sanayii ile ilişkisidir. Feldspat üretiminin yapıldığı pegmatit, granit vb. kayalar aynı zamanda nükleer enerji sanayiinde önemli bir lityum (spodümen minerali), berilyum (beril minerali) ve diğer nadir toprak elementlerinin de kaynağı olmaktadır. İngiliz ve Sovyet araştırmacıların böyle stratejik elementleri birinci, feldspat ve kuvars üretimini ikinci planda ele aldıkları anlaşılmaktadır. Minerals Yearbook

1971 ise(95) ABD'ndeki bazı tesislerin ana üretimlerinin feldspat/kuvars ürünleri olmasına karşılık, diğer tesislerde bu ürünlerin stratejik eleman üretiminin yan ürünü olarak ortaya çıktığını belirtmektedir. Konu ile ilgili araştırmalar İngiltere'de Warren Springs Laboratory'de, ABD'nde U.S. Bureau of Mines'da belirli bir yoğunlukla ele alınırken, Sovyetlerde ayrı araştırmacıların ayrı yerlerde çalıştıkları anlaşılmaktadır. ABD'nde stratejik malzeme üretimi üzerinde USBM dışı araştırmacılar daha çok durmaktadır. Oysa nükleer enerji üretiminin gündemde olduğu ülkemizde, stratejik önemdeki bu elementler yönünden ne zenginleştirmeye yönelik ne de hangi masifimizde bu elementleri taşıyan minerallerden ne kadar bulunduğuna yönelik bir çalışmayı saptayıp elde etmemiz mümkün olabilmştir.

Feldspat zenginleştirmesi ile ilgili çalışmalarda 1936-1960 arasında olan gelişmeler "Froth Flotation— 50th Anniversary Volume" da ele alınırken (1a, b, c), 1975 yılına kadar olan gelişmeler Manser(2) tarafından özetlenmiştir. Bu çalışmada 1980-81'e kadar olan çalışmalar ele alınmaktadır. Son yıllardaki çalışmaların çoğunluğunun yurdu-muzdan izlenmesi zor olan Sovyet ve Japon literatüründe yayımlandığı "Chemical Abstracts"dan anlaşılmaktadır. Dolayısıyla elde edilemeyen fakat özetlerinden yararlanılan yayınlar "Chemical Abstracts" numaraları ile belirtilecektir. Bu açıdan Kaynaklar dizininde bulunan 13 numaralı kaynağın sonunda belirtilen CA 85:145271d simgesi, söz konusu kaynak ve özetinin "Chemical Abstracts"ın (CA) 85nci cildinin 145271d numaralı özetinde bulunduğunu gösterecektir.

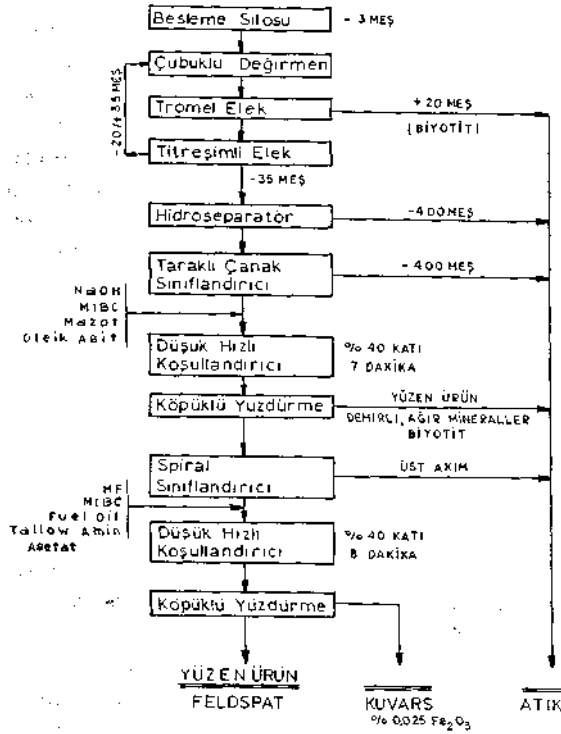
Bu derlemede köpüklü yüzdürme ile feldspat/kuvars ayırımının özellikle yüzey kimyası bölümü üzerinde durulmasının iki önemli nedeni bulunmaktadır: Bu nedenlerden birincisi söz konusu ayırimda, tıpkı diğer endüstriyel mineral zenginleştirilmelerinde olduğu gibi, yüzdürülecek mineralin cevher içindeki oranının (kükürtlü minerallerin aksine) yüksek olmasından kaynaklanan işletmecilik sorunlarının dışında teknik bir sorunun bulunmasına rağmen, ayırimda yaygın olarak uygulanan yöntemdeki fluorür canlandırmasından kaynaklanan sorunların ekonomik bir uygulamayı son derece zorlaştırmasıdır. İkinci neden ise, feldspat ürünleri için pek çok olduğu bildirilen(1b,95) spesifikasyonlara daha ekonomik olarak uyulabilmesi için feldspat türleri arasında seçimli yüzdürmenin sağlanmak istenmesi ve bunun için de fluorür ile canlandırma mekanizmasının iyi anlaşılması gereği

olmaktadır. Bu nedenle bu derlemede, işlemin bir parçası olan mika zenginleştirilmesi için daha önce yapıldığı(3) gibi, sorunun kaynağını oluşturan yüzey kimyası yoğun biçimde ele alınmaktadır.

## 2. PEGMATİTİK VE GRANİTİK KAYAÇLARDAN FELDSPAT/KUVERS AYIRIMI

Bir örneği Şekil 1'de verilen ayırım akış şeması kaba hatları ile, genellikle, şöyledir:

Kırma, öğütme, genellikle zorunlu olan şlam atma vb. işlemlerden geçirilerek köpüklü yüzdürme devresine beslenecek biçimde hazırlanan cevher önce mika yüzdürmesine(3) tabi tutulur. Gerek feldspat gerekse kuvars ürünlerinin demir, krom vb. renk veren eleman içeriklerinin az olması istendiğinden bu işlem ile cevherde bulunan hornblend, ilmenit, vb. koyu renkli ağır mineraller yeterince uzaklaştırılmamış ise bunlar, mika yüzdürmesi artırımını ya yaş manyetik ayırıcılardan ya da yine bir köpüklü yüzdürme devresinden geçirilerek alınırlar.



Şekil 1. Güney Karolina (ABD) atık granit incelelerinden feldspat ve kuvars üretimi için bir akış şeması(50).

Bu işlemlerden geçen ürün yıkanır, % 50 kati dolaylarında bir palp hazırlanır. Doğrudan HF, HF ile birlikte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ya da NaF ile birlikte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

gibi bir asit kullanılarak ortama hem yeterli miktarda florür iyonu verilir hem de pH 3 dolaylarına getirilir. Uzun zincirli bir aminin tuzu (genellikle, hidrokarbon zincirinde 18 karbon bulunan tallov aminin asetat tuzu), bir köpürtücü (örneğin, metil izobutil karbonil, MIBC) ve fuel-oil (ya da, kerosen) eklenerek 8-10 dakika koşullandırılır ve yüzdürülür. Burada fuel-oilin toplayıcı genişletici (collector extender) olduğu anlaşılmaktadır. Kullanılacak reaktif miktarları cevherden cevhere bir ölçüde değişmekle birlikte(1c) Manser'in verdiği(2) örnekte bir ton cevher için 1,7 kg HF, 2,0 kg tallov amin asetat, 0,16 kg MIBC ve 0,49 kg fuel-oil kullanıldığı belirtilmektedir. Köpükle alınan feldspat ürünü birkaç (genellikle, 3) yüzdürme devresinden geçirilerek temizlenir. Benzer bir temizleme işlemi, yüzmeyen ürün olan, kuvars özüne de uygulanır.

Cevherden spodümen, beril gibi ürünlerin de kazanılması düşünülüyorsa devre buna göre düzenlenir. Beril genellikle feldspat özünden ayrılır. Bunun için feldspat özü, hipoklorit gibi bir oksitleyici ya da bentonit gibi yüksek iyon değişim sığalı ve aminlere karşı afinitesi yüksek(4) bir kil ile karıştırılarak daha önce kullanılan toplayıcıdan temizlenir, yıkanır ve pH 3-4 dolaylarında bir petrol sülfonatu, ya da pH 6 dolaylarında yağ asitleri kullanılarak yüzdürülür. Spodümen kazanılması söz konusu ise, bu işlem ya(1) alkali ortamda (pH 11-12 dolaylarında) spodümen'i dekstrin ile bastırıp feldspat, mika ve kuvarası aminler ile yüzdürerek; ya (2) karmaşık bir işlemler dizisinden sonra, pH'yı 7,6'da tutmak koşulu ile spodümeni yağ asitleri ile yüzdürüp diğerlerini bastırarak; ya da(3) mika ve ağır mineral yüzdürmelerinden sonra fakat feldspat/kuvars ayırımından önce, spodümeni asit devrede bir petrol sülfonatu ile yüzdürerek gerçekleştirilmektedir(1c).

Ana hatları bu şekilde verilen ve bugün yaygın olarak kullanıldığı bilinen yöntemin kendi doğasından kaynaklandığı anlaşılan zorlukları bulunmaktadır<sup>(\*)</sup>. Bu zorlukların başında, şüphesiz, florür iyonu içeren asit ortamların aşırı korrozifliği ve zehirliliği gelmektedir. Bu korrozifliğin etkisi yalnızca tesiste kullanılan aygıt, araç, gereç vb. malzemeler üzerinde değil, ayrıca bizatihi cevher üzerinde de görülmektedir. ABD Kaliforniya Eyaletinde Pacific Grove'da bulunan Del Monte tesislerinde bazı günler herhangi bir yüzdürme olayının bile sağlanamaması yüzünden o gün tesisin kapatılıp ertesi günü yeniden denendiği, çok ayrıntılı in-

celemeler yapıldığı halde olayın nedeninin bile bulunamadığı, yazarın doktora danışmanı tarafından o tarihlerde belirtilmiş idi(4). Ancak bu tesiste bozunmuş (weathered) granit artığı kum tepelerinin (sand dunes) işlenmekte olduğu ve serbest fluorür iyonu derişimini azaltarak canlandırmayı zorlaştıran organik maddeler ile suya sertlik veren çözünür tuzların (Ca, Mg, vd) bolca bulunduğu belirtilmektedir (1c). Bu nedenlerle bir yandan fluorür canlandırmasını gerektirmeyecek toplayıcıların kullanılacağı yöntemlerin araştırılması yapılırken bir yandan da, örneğin hipoklorit kullanılarak(6) organik maddelerin giderilmesi, yüzdürmede kullanılan suyun sertliğinin azaltılması ya da tümüyle giderilmesi gibi önlemlere başvurulmaktadır(1c). Ancak görüldüğü gibi, gelişmelerin sağlanabilmesi için, özellikle bilgi birikiminin daha çok bulunduğu, fluorür ile canlandırma mekanizmasının iyi anlaşılması gerekli olmaktadır.

### 3. FELDSPAT KÖPÜKLÜ YÜZDÜRMEİNDE FLUORÜR İLE CANLANDIRMA

#### 3.1. Fluorür ile Canlandırma Mekanizmasına İlişkin Görüşler

Dean ve Ambrose'un çalışmasından(8) günümüze, fluorür içermeyen ortamlarda feldspat/kuars ayrımının amin toplayıcılar ile mümkün olmayacağı kesinlikle anlaşılmış ve bu canlandırma işleminde fluorür iyonunun etkisi pek çok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Bu konuda öne sürülen görüşler Manser(2), Aplan ve Fuerstenau(1d), Lindström(7) ile Smith ve Akhtar(12) tarafından özetlenmiş olup şöyle sıralanabilir:

- i) Mineral yüzeylerinin, yüzeylerdeki amorf tabakanın çözülüp uzaklaştırılması yoluyla, temizlenmesi^),
- ii) Çözeltide ya  $\text{SiF}_6^{2-}$  ya da  $\text{SiF}_4$  : amin karmaşıklarının (complex) oluşarak mineral yüzeyindeki alüminyum atomlarının (ya da, iyonlarının) üzerine soğurulmaları(9-13),
- iii) Mineral yüzeylerinde eksi yüklü alüminyum fluorür karmaşıklarının oluşması(14-18),
- iv) Potansiyel belirleyen çok değerlikli katyonların, çözelti içinde, fluorür karmaşıklarının oluşması),
- v) Mineral yüzeyinde potasyum ya da sodyum silikofluorür tabakasının oluşması(2).

Bu görüşlerden sonuncusunun canlandırma olayı yanında diğer tepkimeleri de açıklayacak bir kapsamda olduğu anlaşılmaktadır. Bu nedenle şimdi diğer görüşler topluca tartışılacak ve bu sonuncu görüş üzerinde ayrıntılı olarak durulacaktır.

#### 3.2. Canlandırma Mekanizmasına İlişkin Görüşlerin Eleştirisi

Özellikle kuvars(7,16,19-23) ve feldspat(7,22, 24,25) minerallerinin yüzeylerinde amorf ya da düzeni bozulmuş bir tabakanın bulunduğu pek çok araştırmacı tarafından öne sürülmüştür. Ayrıca fluorür iyonlarının sulu çözeltilerde silisyum ile  $\text{SiF}_4$  ve  $\text{SiF}_6^{2-}$ , alüminyum ile de  $\text{AlF}_6^{3-}$ , ( $n = 1,2, \dots, 6$ ) türü ile karmaşıklar oluşturacağı uzun süredir bilinmekte ve bu türlerin oluşmaları için termodinamik ya da analitik denge sabitleri bir çok yayında verilmektedir(26-31). Hatta silikat minerallerinin kimyasal analizleri için çözümlerinde, silisi ortamdan  $\text{SiF}_4$  olarak uçurarak gideren analiz yöntemleri çok öncelerden beri bilinmektedir. Ancak yüzeydeki amorf tabakanın giderilmesi ile feldspat minerallerinin elektrokinetik (zeta) potansiyellerinin fluorür iyonu içeren ortamlarda daha şiddetli negatif değerler almasını açıklama olanağı bulunmamaktadır.

Çözeltide oluşacak  $\text{SiF}_6^{2-}$  iyonlarının da (amin molekülleri ya da aminyum iyonları ile karmaşık oluşturmadan) arayüze yeniden soğurulmaları yolu ile böyle bir etkinin sağlanamayacağı, bu karmaşıkların



$$K = (1.1 \pm 0.2) \times 10^{-30}$$

tepkimesine göre hidrolize uğrayacağı belirtilerek, öne sürülmüştür(16). Bu araştırmacılara(16) göre  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  olarak eklenen (ya da ortamda oluşan)  $\text{SiF}_6^{2-}$  derişimi  $10^{-4}$  M'dan daha düşük olduğunda bu iyonun(1) tepkimesine göre ayrışması % 80'in üzerinde olmakta ve ortamda bulunan egemen türler (alüminyum ve diğer metallerin fluorür karmaşıkları hariç)  $\text{SiF}_6^{2-}$  yerine  $\text{F}^-$  iyonu ile HF molekülü olmaktadır. Katı  $\text{Al(OH)}_3$  ile dengede olan, fakat katı  $\text{AlF}_3$  ile çift tuzların oluşmayacağı, ortamlar için fluorürün (pH ve çözeltideki toplam fluorür derişiminin fonksiyonu olarak) çeşitli türler arasındaki dağılımını incelemek amacı ile yaptığımız(60) bağımsız termodinamik hesaplamada da, Warren ve Kitchener(16) gibi, bu koşullarda mole-

kişisel HF ve  $\text{AlF}_4$  iyonunun egemen oldukları saptanmıştır. Moleküler HF'in fiziksel ya da kimyasal yüzesoğurumunun yüzey yükünde doğrudan bir değişiklik yapmayacağı açıktır. Bu tür düşünceden giderek ve alümine ile yaptıkları deneylerin sonuçlarına dayanarak Warren ve Kitchener, feldspatların artan elektrokinetik potansiyelini feldspat yüzeylerinde oluşan eksi yüzlü (anyonik) Al-F karmaşıklarına bağlamaktadır. Ancak Joy v.d.(51), perklorik asit ile özütlenmiş ve özütlenmemiş feldspat örnekleri üzerinde yaptıkları incelemelerde,

- i) özütlenmemiş feldspatın yüzdürme koşullarında ortama alüminyum vermesine karşın ölçülebilir düzeyde silisyum vermediğini, yani seçimli özütlemeye uğradığını, ve,
- ii) daha önce perklorik asit ile özütlenmiş feldspatın, özütlenmemiş olana oranla her pH'da daha yüksek dodesil amin perklorat derişimlerinde yüzdüğünü, ancak ortama verilen fluorürün hem önceden özütlenmiş hem de özütlenmemiş feldspatı aynı biçimde, pH 3-7 arasında canlandırırken pH 7-11 arasında bastırarak etkilediğini

saptamışlardır. Ayrıca, Dean ve Ambrose(8), Suliin ve Smith(10) ile Shin ve Oh(45) de alüminyum iyonlarının önemli ölçüde özütlenmediği (ve, hesaplamıza(60) göre, anyonik Al-F karmaşık türlerinin oluşması gereken) pH 3,5-4,0 dolaylarında feldspatın amin ile yüzdürülmesinde bir minimum, fakat önemli ölçüde bir yüzeyel alüminyum özümlemesinin söz konusu olduğu pH 2,5 dolaylarında ise bir maksimum bulmuşlardır. Dolayısıyla fluorür içeren ortamlarda feldspatın elektrokinetik potansiyelinin artmasında ve giderek feldspatın amin yüzesoğurumunda yüzeyel anyonik Al-F karmaşıklarının pek etkisi yok gibi görünmektedir, öte yandan Manser(2), pH'nın fonksiyonu olarak feldspatın yüzdürme davranımında gözlenen bu minimum ve maksimumun, çözeltide moleküler HF'nin bulunmasına bağlı görmekte fakat bir açıklama getirmemektedir.

Warren ve Kitchener'in makalelerinin(16) tartışılması sırasında Read(17) ile Manser'in(2), Read ve Manser'e(33) dayanarak belirttikleri gibi, Warren ve Kitchener'in hesaplama yaptıkları koşullar, uygulamada karşılaşılan koşullara pek uymamaktadır. Bu ortamlarda bulunan toplam fluorürün, çoğunlukla 2-2,5 kg HF/ton cevher arasında kalmakla birlikte 0,5 ile 5 kg HF/ton cevher arasında değiştiği; pH'nın ise yine çoğunlukla 2,0-2,5 ara-

sında olmakla birlikte, 1,4'e kadar düşen değerlerde olabileceği kaynaklarda belirtilmektedir(1,2,10,12,14,16,18,34-50). Read'ın hesaplamalarına göre toplam fluorür derişimi  $0,5-1 \times 10^{-2}$  mol/l dolaylarında olduğunda moleküler HF ve  $\text{SiF}_6^{4-}$  derişimleri birbirlerine yakın ve  $10^{-3}$  mol/l dolaylarında olmaktadır. Bu hesaplamaların yapıldığı yüzdürme ortamında (2,5 kg HF/ton cevher, pH = 2,5) çözeltideki F/Si oranı yüksek olmaktadır. Ayrıca, 30 dakikalık koşullandırma süresinden sonra  $0-2,0 \times 10^{-3}$  mol/l fluorür derişimleri arasında çözeltideki toplam Si derişimi, toplam Al derişimine oranla daha hızlı artmakta ve dolayısıyla molar Al/Si oranı 1'den 0,38 dolaylarına düşmektedir. 24 saatlik süre sonunda çözeltideki Si derişimi, 30 dakikalık süreye göre daha çok artmakta ama Al/Si oranı benzer biçimde azalmaktadır. Read'ın bu tartışmada ortaya koyduğu bir başka önemli bilgi,  $2 \times 10^{-2}$  mol HF/l ortamında çözeltide  $10^{-5}$  ile  $10^{-1}$  mol/l arasında değiştirilen  $\text{KClO}_4$  ve  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  derişimleri ile Si, Al derişimlerinin ve molar Al/Si oranının değişmesidir. Bu değerler üzerinde  $\text{NH}_4^+$  iyonunun hiç bir etkisi olmamaktadır.  $5 \times 10^{-3}$  mol/l derişimine kadar  $\text{K}^+$  iyonunun da hiç bir etkisi olmamakta ve  $\text{NH}_4^+$  iyonu ile aynı biçimde davranmaktadır. Daha yüksek derişimlerde çözeltideki toplam Al ve Si derişimleri düşerken Al/Si molar oranı yaklaşık 0,5 değerinden azalır 0,38'e bir minimum verdikten sonra  $\text{K}^+$  iyonunun  $0,9 \times 10^{-2}$  mol/l derişiminde 1,0 değerine varmaktadır. Bu bilgilerin ışığı altında Read, ince kesitte boyama tekniği ile potasyum feldspatların diğer minerallerden ayırt edilmesi amacıyla yapılan kobaltinitrit işlemi öncesi yüzeyde hiyerarit ( $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ) fazının oluştuğu tezinden(51) esinlenerek yüzdürme ortamında da böyle çözünürlüğü az olan bir potasyum silikofluorür bileşiğinin oluşacağı görüşünü ortaya atmaktadır.

Read'ın bu görüşlerini kayda geçirmesinden önce de sodyum heksaflorosilikatın mika, nefelin ve feldspatlar üzerindeki, bu kez anyonik toplayıcılara karşı, bastına etkisi bilinmekte ve mekanizma tartışılmakta idi. Suskikov ve Potapenko(52), feldspatlar ile feldspatlardan daha açık fakat zeolitlerden daha tıkcı (compact) bir yapıya sahip bir feldspatoid olan nefelinin  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ile yağ asitlerine karşı bakırılması şöyle açıklamaktadır:  $\text{SiF}_6^{4-}$  iyonunun hidrolizi (tepkime 1) sonucu ortaya çıkan HF, nefelinin çözünmesine ve dolayısıyla da giderek artan oranda silisik asit oluşmasına yol açmaktadır. Bu silisik asit ise yeniden feldspat ya da nefelin yüzeylerine soğurulmakta ve çözelti içine

doğru, yüzesoğurulmuş toplayıcının hidrokarbon ucuna oranla, daha çok ilerlemektedir. Bu durumda toplayıcının su-iten (hidrofob) etkisi yok olmaktadır. Filimonov(53) ise Read'ın görüşlerinin çok benzerini öne sürmektedir: Yedi çeşit feldspat ve üç çeşit mika üzerinde yaptığı çalışma sonucu Filimonov, hafif asit ortamlarda kararlı olan  $SiF_4$  anyonlarının bu minerallerin yüzeylerinde bulunan K, Ba, (Fe, Ca, Mg, Al, vd.) katyonları ile  $K_2SiF_6$  ve  $BaSiF_6$  gibi zor çözünen türde bileşikler yaparak ya da bu katyonların da yer alacağı yüzey bileşikleri oluşturarak bu mineralleri anyonik bir toplayıcı olan sodyum oleata karşı bastırıldığını öne sürmüştür.

### 3.3. Fluorürlü ve Fluorürsüz Çözeltilerde Arayüzey Tepkimeleri

Köpüklü yüzdürme He feldspat/kuvars ayırımı sürecinde feldspat minerallerinin yüzeylerinde böyle bir "çözünmez" ya da "çözünürlüğü az olan" bir silikofluorür bileşiğinin oluşması hipotezi yakından incelendiğinde fluorür ile canlandırma mekanizmasına oldukça iyi bir açıklama getirebilecek nitelikte görülmektedir. Sulu çözeltilerde uyumsuz (incongruent) çözünme(7,16,19-25,54,55) (ya da Warren ve Kitchener'in(16) deyimleri ile seçimli özütlenme) gösteren feldspatlar genel

Alkali feldspatlarda M : Na, K  
x = 1, y = 3

$MAl_xSi_yO_8$

plajiyoklazlarda M : Ca  
x = y = 2

formülü ile gösterilirlerse, fluorür içeren ve içermeyen sulu ortamlarda olan tepkimeler şu şekilde ele alınabilirler:

A. Fluorür İçermeyen Ortamlarda: Değişebilir (exchangeable) alkali ve toprak alkali metal iyonları tümüyle sulu çözeltiliye geçerek minerale, çok düşük değerler hariç, tüm pH değerlerinde pek fazla değişmeyen bir eksi yük kazandıracaklardır. Buna ek olarak mineralin alüminyum oksit ve silisyum oksit bileşenleri de mineral yüzeylerindeki oranlarına ve söz konusu ortamdaki net yüklerine bağlı olarak mineralin yüzey yükü yoğunluğuna katkıda bulunacaklardır. Bu oksitler için potansiyel belirleyen iyonlar olan çözeltideki tüm Al ve Si içeren hidroksil karmaşık iyonları ile H ve OH iyonları, dolayısıyla, feldspat mineralleri için de potansiyel belirleyen iyonlar olacaklardır. Ancak,

feldspatın silisyum oksit bileşeni için potansiyel belirleyen iyonların aynı zamanda kuvars için de bu fonksiyonu yerine getirdiğini burada vurgulayarak en önemli noktaya dikkat çekmek gerekir: Termodinamik çözünürlük hesaplamalarının(96), laboratuvar(24,25,51) ve arazi(54,58) gözlemlerinin belirttiği gibi feldspat minerallerinin yüzeylerinin (uzun sürede tamamının) asit ortamlarda alüminyum oksit bileşenini kaybederek bir silis jeli ile; bazik ortamlarda ise silisyum oksit bileşenini kaybederek bir alüminyum oksit/hidroksit jeli ile kaplandığı bilinmektedir. Bu yüzden, özellikle asit pH değerlerinde ve fluorürsüz ortamlarda, katyonik (amin) toplayıcılar ile bir feldspat/kuvars ayırımının beklenmemesi; bozunmuş (weathered) pegmatit ve granit kuvarları gibi hammaddelerde bu başkalaşımın daha malzeme tesise gelmeden önce olmuş olması nedeniyle, fluorür içeren ortamlarda bile, Del Monte tesisindeki gibi bazı sorunların beklenilmesi gereği kendiliğinden ortaya çıkmaktadır.

B. Fluorür İçeren Ortamlarda: Fluorür iyonu çapı, elektriksel yükü ve polarize edilebilirliği açılarından hidroksil iyonu ile aynı değerlere sahiptir(56-58). Bu nedenle fluorür iyonu içeren sulu çözeltili ile temasta olan hem kuvars hem de feldspat yüzeylerindeki hidroksil (veya, oksijen de olabilir) iyonlarının en azından bir bölümünün yerine, yer değiştirme yolu ile(59), girebilecektir. Kuvarın (ya da, bir başka silis fazının) en dış bir kaç kristal kafesi kalınlığındaki tabakasının yine bu değişimden önceki tıkrızlıkta kalmasına karşılık uçuculuğu yüksek  $SiF_4$  gazı ve/veya çözünürlüğü nisbeten yüksek  $SiF_4$  ve  $SiF_3^-$  sulu karmaşıkları oluşarak mineral yüzeyinin dağlanması (etching) sonucu ortaya çıkacaktır. Oysa asit ortamda hem değişebilir katyonlarını hem de alüminyumunu, bunlara bağlı oksijen ve hidroksilleri ile birlikte, kaybederek yapısını bozmuş feldspat yüzeyinde kalan Si-OH konumları daha gevşek bir dizilimde olacak ve benzeri bir yer değiştirme ile Si-F haline dönen bu konumların en az bir bölümü (değişebilir katyonların bir kısmını yeniden geri alarak ya da almayarak) hiyerarit ( $K_2SiF_6$ ) benzeri bir yapı oluşturmaya elverişli olabilecektir. Biraz sonra görüleceği gibi, suda çözünürlüğü az olan tuz türü minerallerden olan bu madde için potansiyel belirleyen iyonlar K (ve, gereği gibi diğerleri) ile  $SiF_4$  iyonları olacak fakat bu iyonlar, yüzeyi  $SiF_4$  haline dönüştürmüş olsa bile, kuvars için etkili olmayacaktır. Böylelikle bir yandan fluorür içermeyen çözeltilerde hem kuvars hem de feldspat üzerinde etkili

olan potansiyel belirleyen iyonlar artık bu işlemlerini, en azından yüzeyi şimdi kaplanmış olan feldspat için, yitirirlerken bir yandan da kuvars ve feldspat yüzeylerinin potansiyelleri için ayrı denetim unsurları oluşturulmuş olmaktadır.

### 3.4. Hekzafluorosilikat Tuzu/Sulu Çözeltilerinin Elektriksel Davramlarının Tahmini

Kararlılık sabitlerini veren güvenilir derlemeler(26,27),  $K_2SiF_6$ ,  $(NH_4)_2SiF_6$ ,  $Na_2SiF_6$ ,  $BaSiF_6$ ,  $ZnSiF_6$ ,  $CdSiF_6$ , ve  $Li_2SiF_6$  gibi bileşiklerin söz konusu katyon ile  $SiF_6^{2-}$  birimlerinden oluştuğuna yönelik kanıt bulunduğunu belirten yayınları kaynak göstermekte ve yalnızca  $Na_2SiF_6$  için çözünürlük çarpımını ( $K_s Q = 2,57 \times 10^{-6}$ ) vermektedir. Dolayısıyla feldspat minerali yüzeyinde oluşması mümkün olan bu bileşik su içindeki çözünürlüğü çok olmayan fosfat, karbonat, sülfat, florür vb. tuz türü minerallerin gösterdiği yüzey kimyasal davranımı gösterecek ve potansiyel belirleyen iyonları da muhtemelen söz konusu katyon ile  $SiF_6^{2-}$  olacaktır. Bu durumda yüzey elektriksel potansiyelinin (yükünün) sıfır olduğu yük sıfır noktası (YSN) değerleri bilinirse herhangi bir başka koşuldaki yüzey potansiyelinin işaret ve büyüklüğü Nernst bağıntısı(1e,97) ile hesaplanabilecektir. Yazılı kaynaklarda herhangi bir hekzafluorosilikat bileşiği için YSN değeri bulamadığımızdan bu değeri  $Na_2SiF_6$  için şöyle tahmin edebiliriz:

Bu bileşiğin yüzey potansiyelinin  $Na^+$  ve  $SiF_6^{2-}$  iyonlarının derişimlerine göre simetrik olduğu varsayılarak YSN değerlerinin sırasıyla,  $8 \times 10^{-2}$  M ( $pNa = 1,10$ ) ve  $4 \times 10^{-2}$  M ( $pSiF_6 = 1,40$ ) olacağı çözünürlük çarpımından hesaplanabilir. Yüzeyi bu tür bir bileşik ile kaplı feldspat tanelerinin yüzdürme ortamında katyonik amin toplayıcılara cevap verebilmesi için yüzey elektriksel yükünün eksi işaretli olması ve bu koşulun da sağlanabilmesi için palpin  $SiF_6^{2-}$  derişiminin hesaplanan bu değerden çok ( $Na^+$  derişiminin ise belirtilen değerden az) olması gerekir. Oysa yüzdürme ortamına eklenen toplam florür iyonu derişiminin yalnızca  $SiF_6^{2-}$  iyonu derişiminden daha az olduğu anımsanırsa bu değerler gerçekte pek bağdaşmadığı ortaya çıkmaktadır. Bu çelişkinin en az iki nedeni bulunabilir: (i) Yüzeyde oluşan bileşik, çözünürlük çarpımı daha az olan bir başka hekzafluorosilikat türündedir, ve/veya (ii) yüzey potansiyeli anyon ve katyon derişimlerine göre simetrik değildir. Bu sonuca seçeneğe iyi bir örnek, kimyasal yapısı (katyon/an-

yon mol oranı) simetrik olmasına rağmen yüzeysel davranımı simetrik olmayan ve sudaki çözünürlüğü az olan tuz türüne giren Agi'dir. Bu tuz için çözünürlük çarpımı  $10^{-16}$  ve YSN değerleri ise, simetrik  $pAg = pl = 8$  yerine,  $pl = 10,5$  ve  $pAg = 5,5$  olmaktadır. Bu asimetri için, iyot iyonunun gümüş iyonuna göre daha iri, polarize edilebilirliği ve hareketliliğinin daha az olması nedeniyle kristal kafesine daha sıkı bağlı olması biçiminde bir açıklama getirilmektedir(97). Ele aldığımız bileşikte de söz konusu olabilecek katyonların, kendileri iri olmalarına karşılık,  $SiF_6^{2-}$  iyonu yanında küçük kalmaları ve bu nedenle de YSN değerinin simetrik olmayacağı beklenebilir. Yukarıda Read(17) tarafından yapılan hesaplamalara değinilirken belirtildiği gibi, toplam  $0,5-1,0 \times 10^{-2}$  M florür derişiminde çözüldüğü  $SiF_6^{2-}$  iyonu derişiminin  $10^{-3}$  M dolaylarında olduğu ve bu derişimde de yüzey yükünün eksi işaretli olduğu dikkate alınarak YSN değerinin  $pSiF_6 = 2,0-2,5$  ( $pNa = 0,8-0,5$ ) dolaylarında olduğu sonucuna varılabilir. Bu değerler, simetri varsayımı ile yapılan hesaplamalar ile bulunan sonuçlara çok yakın çıkmaktadırlar.

### 3.5. Uygulamada Fluorür Canlandırması ve Diğer Etkenler

Görüldüğü gibi yazılı kaynaklardaki verilerin çözümlenmesi sonucu ortaya çıkan model, kuvars yüzeylerinin florür içeren ve içermeyen ortamlarda muhtemelen aynı kalmasına karşılık feldspat yüzeylerinin florür içeren ortamlarda çözünürlüğü az olan tuz türü bir bileşik ile kaplanması nedeniyle yüzey elektriksel potansiyelini (yükünü) belirleyen koşulların tümüyle değişmesi biçimindedir. Böyle bir model, köpüklü yüzdürme ile kuvars/feldspat ayırımında yüzeyin bozunmuşluk durumu ile florür eklemesinin miktar, tür ve yerinin önemli olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Bunun birinci nedeni, eklenen florürün hem çözüldüğü florür içeren karmaşıkların oluşturulmasında ve hem de yüzeysel bileşiğin oluşturulması için harcanacak olmasıdır. Fluorürün yüzdürme palpına HF ya da NaF biçiminde eklenmesi durumunda bu yüzeysel bileşik kimyasal tepkime sonucu oluşacağından, ekleme sonrası uygun bir sürenin geçmesi gerektirir. Yüzdürme devresinin tasarımında bu nokta göz önüne alınmak zorundadır. Canlandırma amacıyla  $Na_2SiF_6$  gibi bir tuzun kullanılması ise, bir yandan buradan kaynaklanan  $SiF_6^{2-}$  'nin feldspat yüzeylerine seçimli ve homojen soğurumunun sağlanmasındaki güçlükler, bir yandan da bu anyonun hidrolizi sonucu ortaya çıkacak  $Si(OH)_4$  çökeltme-



sinin yeri ve durumu ile diğer fluorür içeren karmaşıkların oluşmasının yaratacağı güçlükler nedeniyle, uygulama zorlukları yaratacaktır. Ayrıca işlenecek cevher Del Monte tesisinde olduğu gibi bozunmuş türden ise, feldspat yüzeylerinin daha önceden silisifiye olmuş olmaları yüzünden, eklenen fluorür, yüzeyde böyle bir bileşik oluşturmaktan önce yüzeylerin dağlanması için kullanılmak durumunda kalacaktır. Bu durum ise, özellikle tesis içi yeniden kullanımın söz konusu olduğu durumlarda, hem sulu ortam kimyasını tümüyle değiştirecek hem de feldspat yüzeylerinin uygun yapıya dönüşmesini sağlayamayacağından, yüzmeme durumunu ortaya çıkaracaktır.

öte yandan, potansiyel belirleyen iyonların tür ve niteliklerinin değişmesine karşılık ortam pH değeri yüzdürme davranımı üzerindeki önemli etkisini sürdürecektir. Bunun birinci nedeni, sistem kimyasının özünü oluşturan hem alüminyum ve diğerlerinin hem de silisyumun hidroksi ve fluorür karmaşıklarının birlikte oluşmaları ve bunun ortam pH değerine bağlı olmasıdır. Bir ikinci neden ise fluorür iyonunun kendisinin hidrolize olarak HF ve HF<sub>2</sub> karmaşıklarını oluşturmasıdır. Nitekim fluorür içeren ortamlarda pH 3,5 - 4,0 dolaylarında bir yüzdürme verimi minimumu, pH 2,5 dolaylarında ise bir maksimum gözlemlendiği ve bu olayın Manser(2) tarafından çözüldüğü HF varlığına bağlandığı bilinmektedir. Butler(29) düşük pH ve yüksek fluorür derişimlerdeki sulu çözeltilerde, muhtemelen hidrojen bağı ile oluşan HF<sub>2</sub> karmaşıklarından da söz edip bunlar ile diğer türler arasındaki denge sabitlerini vermektedir. Ancak bu iyon türü feldspat köpüklü yüzdürmesi ile ilgilenen hiç bir araştırmacı tarafından dikkate alınmamıştır. Aslında, katı Al(OH)<sub>3</sub> ile dengede olan fluorür çözeltileri için yaptığımız hesaplamada(60) da en elverişli koşullarda bile bu türün derişiminin molekül HF derişiminden yaklaşık yüz bin kez daha az olacağı ortaya çıkmıştır. Ancak ilginç olan nokta HF<sub>2</sub> türünün derişiminin, herhangi bir toplam fluorür derişiminde, artan pH ile artarak kuvvetli bir feldspat canlandırmasının sağlandığı pH değerlerinde maksimuma ulaşması ve sonra azalmasıdır. Buna paralel olarak Derkach v.d.(61) tarafından yapılan incelemede (saf bir dodesilamin hidroklorür olduğu Manser(2) tarafından belirtilen) ANP-14 toplayıcısının yüzdürme ortamında hidroklorik asit ile tepkimeye girerek RNH<sub>3</sub>F ya da RNH<sub>3</sub>F.HF bileşiklerini oluşturduğu önesürülmüştür. Kızılötesi Spektrum ve tepkime ısı ölçümleri ile yapılan incele-

mede tepkime ısısının 18,98 kcal/mol ANP-14 olduğu ve bir NH-F bağı için hesaplanan tepkime aktivasyon enerjisinin (5,83 kcal/mol) bu bağı hidrojen bağı niteliğinde olduğunu gösterdiği belirtilmiştir. Bu durumda, fluorürlenmiş yüzey ile amin toplayıcı arasındaki elektrostatik çekime (fiziksel yüzesoğurum) ek olarak bir de özgül yüzesoğurum (specific adsorption) söz konusu olmaktadır. Şüphesiz, fluorür içeren karmaşıklar sulu çözelti içinde de oluştuklarından aminyum iyonları ile bunlar arasında da böyle bir bağ söz konusu olacaktır. Dolayısıyla aminyum iyonlarının çözüldüğü fluorür karmaşıkları ile fluorürlenmiş yüzey arasındaki dağılımı da böyle bir maksimum ve minimumuma yol açabilecektir.

Görüldüğü kadarı ile Warren ve Kitchener'in(16) uygulayıcılar tarafından beğenilmeyen(17) canlandırma için yeterli olacak kadar fluorür kullanımı yanında pH'nın HCl gibi bir asitle ayarlanması önerisi, yüzeydeki fluorür bileşimini oluştururken çözüldüğü fluorür karmaşıklarının derişimlerinin maksimize edilmesini daha ucuza sağlamak açısından geçerli ve yerinde gözükmektedir. Aslında, yüzeyel fluorür bileşiminin oluşturulması için fluorür iyonu ve yüzey yükünü arttırmak için de SiF<sup>-</sup> iyonu sağlayacak uygun tuzlar ile birlikte pH ayarlayıcı olarak bir asidin kullanılması, bir önceki bölümde verilen tartışma çerçevesinde daha uygun gözükmekte ise de yazılı kaynaklarda bu noktayı aydınlığa kavuşturacak bir yayın ile karşılaşılmamıştır.

#### 4. FELDSPAT MİNERALLERİ ARASINDA SEÇİMLİ YÜZDÜRMEİNİN SAĞLANMASI

Feldspatlar arasında mikroklin (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) ile albit (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>) ticari açıdan en önemli olanlarıdır. Feldspat türleri arasındaki seçimli yüzdürme konusunda Manser(2) şu görüşleri vurgulamaktadır: (i) Mikroklin ve albit, kendilerince zengin olan kayalardan ayrı ayrı elde edilmeleri nedeniyle, aralarında bir ayırım gerekli olmamaktadır, (ii) Plajiyoklazlar, sodyum ve potasyumlu feldspatlara oranla daha zorlukla yüzmektedirler ve bu nedenle kaba yüzdürme (rougher) devreleri yerine yakalama (scavenger) devrelerinde elde edilmektedirler, (iii) Plajiyoklazlardan sodyumlu feldspat (albit), HF ile, kalsiyumlu feldspat anortite (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) oranla daha kolayca canlandırılmaktadır.

Öte yandan Yanis v.d.(62) ton cevher başına 15 gr NaCl, 3 kg HF ve 30-60 gr Flotigam RA (çeşitli zincir uzunluklarındaki aminlerin karışımı) kullanarak katı: sıvı oranı 1:8 ile ince öğütülmüş granitten potasyum ve sodyumca zengin özler elde ettiklerini bildirmişlerdir. (Ancak verilen bu NaCl derişiminde bir yanlışlık olduğu sanılmaktadır.) Aynı sıralarda Kovalenko(63) da böyle bir sonuç bildirmiş ve 1968'de de magnezyum ya da kalsiyum klorür kullanılarak sodyum feldspatın bastırılıp potasyum feldspatın yüzdürüldüğünü iddia eden patenti(64) almıştır. Bu çalışmalar seçimli feldspat yüzdürmesine yönelik ilk çalışmalar olarak gözükmektedir. Daha sonraları Starikova(65) fluorürle canlandırmayı 15 gr NaCl/lt derişiminde uygulayıp feldspat özünün potasyum içeriğini artırdığını; Revniltzev v.d.(66,67), potasyum ve baryum iyonlarının plajiyoklaz yüzdürmesi sırasında potasyum feldspatları bastırdığını; Dlugosz ve Ociepa(68) sodyum feldspatın litrede 5 gr NaCl ile 5 gr CaCl<sub>2</sub>'nin birlikte bulunması durumunda, bu elektrolitlerin teker teker ve daha yüksek derişimlerde kullanılmaları durumuna oranla, daha etkin biçimde bastırıldığını göstermiştir. Dlugosz ve Ociepa(69) daha sonra granitlere uygulanacak en iyi sodyum-potasyumlu feldspat ayırımının NaCl çözeltillerinde sağlandığını öne sürmüşlerdir.

Brehler, Clement v.d.(70,71) feldspatların yüzdürülebilirliklerinin, onların Na ve K içerikleri ile palpın Na ve K içerikleri, toplayıcı ve H F derişimleri yanında feldspatların kristal yapılarına da bağlı olduğunu vurgulamışlardır. Bu amaca yönelik olarak, gerek oluşum sırasında gerekse daha sonraki evrelerde mineralin karşılaşmış olabileceği ısı işlemin etkisini incelemek için minerallere ısı işlem uygulamışlar ve sanidinin mikrokline oranla kuvarstan daha kolay ayrıldığını ve 850°C ya da daha yüksek sıcaklıklarda 10 günlük bir ısı işlemin mikroklin ayırımını da kolaylaştırdığını göstermişlerdir. Sheiko(72), çeşitli feldspat mineralleri arasındaki seçimli yüzdürme sırasında oluşan yüzey kimyasal olaylarının etkisini amin yüzesoğurumu, elektrokinetik potansiyel ve yüzdürülebilirlik açılarından ele almıştır. Sheiko'nun bulgularına göre:

— 10-200 mg dodesilamin/lt derişimlerinde mikrokline olan dodesilamin yüzesoğurumu albite olandan daha fazla ve aynı toplayıcının 10-42 gr/lt derişimlerinde fakat NaCl varlığındaki yüzesoğurumu, bu elektrolitin yokluğu durumuna göre daha az bulunmuştur. Bu azalma, elektrolit ile aynı katyona sahip mineral için daha önemli boyutlara

varmıştır. Dodesilaminin mikroklin ve albite olan yüzesoğurumları, KCl ve NaCl elektrolitlerinin varlığında seçimli olmaktadır.

- Palpda KCl ve NaCl elektrolitlerinin varlığı minerallerin yüzey potansiyellerindeki artışı ve zeta-potansiyeli kuvvetle etkilemiş, elektrolit derişimindeki artış ile potansiyelin bağıl değeri, toplayıcı yüzesoğurumu ve yüzdürülebilirlik paralel olarak azalma göstermişlerdir.

Aynı biçimde Yanis ve Gorelik(73) de izotop işaretli dodesilamin iyonlarının feldspat minerallerine yüzesoğurumunu inceledikleri çalışmada benzeri sonuçlara varmışlardır. Bu yazarlara göre amin ile yüzdürmede potasyum iyonunun potasyumlu feldspatlar (mikroklin ve amazonit), sodyum ve kalsiyum iyonlarının da sodyumlu feldspatlar için bastırma etkide bulunmaları, bu iyonların mineral kristal kafeslerindeki ile benzer ya da izomorf olmaları yüzünden potansiyel iyonlar olmalarından ve dodesilamin iyonu ile yüzey konumları için rekabet etmelerinden kaynaklanmaktadır. Yazarlar ayrıca HF varlığında seçimli yüzdürmenin daha iyi olduğunu ve bastırma etkide bulunacak katyon derişiminin daha az olduğunu öne sürmüşlerdir.

Feldspat mineralleri arasında seçimli yüzdürme ile zenginleştirme amacına yönelik bu çalışma bulgu ve yorumlarının yukarıda tartışılan fluorür ile canlandırma mekanizması ile uyumu ilk bakışta olumsuz bir izlenim yaratmaktadır. Nitekim, yukarıda da belirtildiği gibi çeşitli katyonların hekzafluorosilikatları bulunmakta fakat bunlardan birine ait çözünürlük çarpımı elimizde bulunmaktadır. Daha kolay anlaşılması açısından çözünürlük çarpımı yerine çözünürlük değerleri ele alınırsa, toprak alkali metallerinin hekzafluorosilikatlarının çözünürlüklerinin alkali iyonlarına oranla daha az olacağı; alkali metalleri arasında da, mikroskop için ince kesit boyama tekniği uygulamalarına bakılarak, potasyum hekzafluorosilikatın çözünürlüğünün sodyumlu olanına göre daha az olacağı beklenebilir. Bu varsayım doğru ise, yukarıda Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> tuzuna uygulanan yöntemle saptanacak YSN değerlerinin pSiF<sub>6</sub> cinsinden çeşitli feldspatlar için sırasının toprak alkali > potasyumlular > sodyumlular biçiminde olması beklenmelidir. Bir başka anlatımla, verilmiş bir SiF<sub>6</sub>" iyonu derişiminde, toprak alkali feldspatların yüzünde oluşacak bileşiğin yüzey yükünün diğer feldspatların yüzeylerinde oluşan bileşiklerden daha çok eksi ol-

ması ve artı yüklü olan aminyum toplayıcının da daha düşük derişimlerde arayüzeyde bir hemi-misel oluşturarak toprak alkali feldspatların seçimli olarak yüzmesini sağlaması beklenebilir. Yukarıda özetlenen deneysel bulgular bu düşüncenin tümüyle tersinin gerçekleştiğini gösterdiğinden mekanizmanın bir başka biçimde işlediği ortaya çıkmaktadır. Zira, söz konusu katyonlar gerçekten potansiyel belirleyen iyonlar olsalardı, bu iyonların palp içindeki derişimlerinin artması ile yüzey yükü eksi değerlerden artarak önce sıfır ve giderek artı değerler alacak, bu nedenle de artı yüklü olan toplayıcı ile yüzmeme durumu olacaktır. Ayrıca yüzeyel hekzafluorosilikat benzeri bileşik ortamdaki tüm feldspatların yüzeylerinde oluşacağından bu durum seçimli yüzdürmeye değil genel bir yüzmeme durumuna yol açacaktır. Oysa yukarıda özetlenen deneysel bulgular, herhangi bir feldspatın bünyesinde bulunan alkali ve/veya toprak alkali metal katyonlarının palp içinde belirli bir derişimde bulunmasının yalnızca o tür feldspat için bastına etkisinin olduğunu fakat diğerlerini etkilemeyerek seçimli yüzdürmeye yol açtığını göstermektedir. Bu durumun belirttiği model şöyledir:

Feldspatlar, köşelerinde oksijen, merkezinde ise silisyum bulunan  $\text{SiO}_4$  dörtyüzlü (tetrahedra) birimlerinin aralarına alkali/toprak alkali iyonları girebilecek biçimde üç boyutta dizilmelerinden oluşur. Alüminyum bünyede, bu dörtyüzlülerdeki silisyum iyonunun yerini alarak bulunur ve birim kafes (formül) içindeki sayısı alkali iyonlarının sayısına veya toprak alkali iyonlarının sayısının iki katma eşittir (Bu ifade ideal ve homoiyonik türler için doğrudur). Alkali veya toprak alkali iyonlarının çaplarının farklı olup (örneğin,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$ ) olmasına (örneğin,  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Ca}^{2+}$ ) bağlı olarak bilinen izomorf diziler ortaya çıkar. Yukarıda fluorür ile canlandırma konusunda belirtildiği gibi, köpüklü yüzdürme ortamı koşullarında (pH,  $\text{F}^-$  iyonu ve diğer derişimler) bu alüminyum ve alkali/toprak alkali iyonları çözeltiliye geçince yerleri boş kalır,  $\text{SiO}_4$  dörtyüzlüleri de  $\text{SiF}_6$  dörtyüzlülerine dönüşür. Bu dönüşüm ne kadar etkin olursa fluorür ile canlandırma da o kadar etkili olacaktır. Seçimli yüzdürme deney sonuçları ise aminyum toplayıcının yerleri boşalmış alkali/toprak alkali iyonlarının yerini alarak etkili olduğunu göstermektedir. Bu durumda toplayıcının iyonsal ucunun çapı ile alkali/toprak alkali iyonlarının (aslında, yerlerinin) çapları arasındaki uyum yüzmenin ve/veya seçimli yüzmenin başarısını belirlemektedir. Bu başarıyı belirleyen bir başka etken palpın alkali/toprak al-

kali iyon derişimidir. Sodyum ve kalsiyum iyonlarının çapları potasyum ve baryum iyonlarının çaplarından farklı olduğundan palpda bunlardan birinin (örneğin, sodyum) derişimi arttırıldığında kendi uyabileceği konumları, derişimi çok daha az olan toplayıcıdan önce, doldurmakta fakat diğer tür (örneğin, potasyumlu) feldspat yüzü için benzeri bir yer kapma rekabeti toplayıcının lehine sonuçlanarak seçimli yüzdürme durumu ortaya çıkmaktadır. Bunun nedeni feldspat yüzündeki potasyum konumlarının çapının palpdeki sodyum iyonlarının çapı ile uyuşmamasıdır. Hemen belirtmek gerekir ki, benzeri bir durum çözünürlüğü çok olan tuz türü minerallerin, örneğin halit ( $\text{NaCl}$ ) ile silvitin ( $\text{KCl}$ ), köpüklü yüzdürme ile ayrılmasında söz konusu olmaktadır. Bu yüzdürme işlemi bu tuzların doymuş çözeltileri içinde alkilamin toplayıcılar kullanılarak yapılmakta ve palpın  $\text{Na}^+$  ve  $\text{K}^+$  iyonu derişimleri üzerinde etkili bir denetim uygulanamamaktadır. Ancak toplayıcının iyonsal ucunun çapı ile bu minerallerin kristal yapılarındaki katyon yerlerinin çapları arasındaki uyum hangi mineralin yüzeceğini belirlemektedir(1d). 1980 yılına kadar olan kaynaklarda bu durumu kanıtlayacak biçimde farklı iyonsal uç çaplarına sahip toplayıcılarla yapılmış çalışmalara rastlanamamıştır.

Öte yandan 1980 yılında alınan bir Sovyet patenti(74), cevherin HF ortamında katyonik bir toplayıcı ile koşullandırıldıktan sonra Na-K feldspatların yüzdürüldüğünü; süreçteki seçimliliğin katyonik toplayıcının daha önceden cam suyu (sodyum silikat) ile 2,5 :1 ile 20 :1 oranında karıştırılması ile arttığını belirtmektedir. Ancak buradaki seçimliliğin feldspat mineralleri ile kuvars arasında söz konusu edildiği sanılmaktadır. Ayrıca hafif asit ve fluorür içeren ortamlarda kireç ve kaolenit varlığında katyonik toplayıcılarla feldspat yüzdürmesi sırasında sürecin seçimliliğini arttırmak için ortama toplayıcı ile fluorür içeren düzenleyicinin eklenmesinin peşinden kireç, kaolen ve monmoriyonit karışımı eklenmesinin yapıldığı bildirilmiştir(75). Katyonik toplayıcı kaybı ile birlikte örneğin köpük yapı ve dokusunu da etkilemeleri yüzünden özellikle kilden gelen şlamın atılması geleneğine ters olan bu şlam eklemesi ilginç olmaktadır. Monmoriyonitin yüksek iyon derişimi sığısı nedeniyle bu eklentinin ortamdaki kalsiyum iyonlarının giderilmesine yönelik olabileceği ve kastedilen seçimliliğin yine kuvars ile feldspat mineralleri arasında olduğu sanılmaktadır.

## 5. FLUORÜRSÜZ ORTAMLARDA FELDSPAT YÜZDÜRMESİ

Fluorür iyonu, özellikle asit ortamlarda, hem zehirli hem de aşırı korrozif bir maddedir. Bu yüzden gerek yatırım gerekse işletme masraflarını olumsuz yönde etkilemektedir. Fluorürün bu etkisini azaltacak ya da fluorürü ortamdan tümüyle giderecek yöntemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar bu bölümde ele alınmaktadır.

### 5.1. Fluorürün Zararlı Etkilerini Azaltmaya Yönelik Çalışmalar

Klyachin, v.d.(76) hidrofluorik asitten kaynaklanan zehirliliği azaltmak ve aynı zamanda da feldspat ürününün kalitesini iyileştirmek için, katyonik toplayıcı ve H F ile koşullandırmasından sonra cevherin yüzdürme işleminde H F yerine HCl ya da  $H_2SO_4$  kullanılmasını önermiştir. Daha sonra Klyachin(77), feldspat minerallerinin tetraadesil amin ile yüzdürülmeleri sırasında % 85  $NH_4F.HF$  ve % 15  $NH_4F$  içeren karışımın % 30'lık çözeltisinin, eşdeğer miktardaki HF ile aynı etkiyi gösterdiğini öne sürmüştür. Gogvadze(78), bilinen NaF, HF ve  $Na_2SiF_6$  yanında bu reaktif de kullanır. Shelkova v.d.(79), alkali ortamda gerçekleştirilen ağır-metal pegmatit zenginleştirilmesi atıklarından feldspat-kuars ayrımında HF yerine  $NH_4F.HF$  asit tuzunu kullanmıştır.

### 5.2. Katyonik Toplayıcılar ile Fluorürsüz Ortamda Yüzdürme

Czygan(SO) tarafından nefelin-feldspat ayrımı için önerilen yöntemde toplayıcı olarak dodesilamin, köpürtücü olarak amil alkol ve düzenleyici olarak sodyum heksametafosfat ( $(NaPO_3)_6$ ) kullanımı önerilmiştir. Czygan'ın 1967'de yaptığı yanında(80a) 3,5-4,0 arasında olan pH hidrofluorik asit ile düzenlenirken 1974 yayınında(80b) 1N HCl ile önkoşullandırmanın seçimli yüzdürmeyi iyileştireceği önerilmiştir. Kıl mineralleri için dağıtıcı (kolloid koruyucu) olarak kullanıldığı bilinen(81) sodyum heksametafosfatın feldspat yüzeylerindeki alüminyumlar ile kimyasal tepkime sonucu yüzey olarak yük yoğunluğunun değerini daha : eksi yaptığı ve dolayısıyla katyonik toplayıcı özelliğini arttırdığı sanılmaktadır.

Benzer bir mekanizmaya dayanarak çalıştığı sanılan bir başka süreçte de(82) toplayıcı olarak dodesilamin dihidrojen hipofosfat türü toplayıcılarla Sanılması önerilmiştir.

### 5.3. Anyonik Toplayıcılar ile Yüzdürme?

Feldspat-kuars ayrımının anyonik toplayıcılar ile gerçekleştirilmesi batıda pek ilgi görmemiştir. Manser(2), Shapolov ve Polkin'e(83) dayanarak feldspatların anyonik toplayıcılar ile kolayca yüz-meyeceğini, fakat anyonik toplayıcılara karşı katyonlar ile, kuvarsa benzer bir biçimde, canlandırılabilirliklerini belirtmekte ve mikroklinin hafif asit koşullarda demir ile, yüksek pH'larda (10-11) ise kalsiyumla kolayca canlandırıldığını belirtmektedir. Nikol'skaya ve Skobeev(84), Al, Fe ve Ca tuzlarının kuvars, feldspat ve sillimanit üzerinde canlandırıcı etkisinin bulunduğunu fakat 300 mg/l'ten daha derişik çözeltelerde bu minerallerin hem asit hem de alkali ortamlarda yüzdürülmelerinin zorlaştığını belirtmektedir. Benzer biçimde Arsent'ev v.d.(85), anlaşıldığı kadarıyla kağıt sanayinin atık sulu"ını(85) ve şeker sanayii atıklarını (85b) kullanarak, Na ve/veya K feldspatları kuvarsdan ayırmak için pH 10,5-11,0'de ton cevher başına 1,6 kg NaOH ve 0,1 kg  $CaCl_2$  kullanarak  $CaCl_2$  ile canlandırma yanında sabun toplayıcılar kullanıldığını bildirmiştir. Klyachin, v.d.(86) ise feldspatın  $CuSO_4$ ,  $CaCl_2$  ya da başka çok değerlikli metal tuzları ile canlandırılabilirliğini, ancak birlikte canlanan kuvarsin bastırabilmesi için cevherin yeniden HCl ya da  $H_2SO_4$  kullanılarak pH 2-3'te işlem görmesi gerektiğini bildirmiştir.

### 5.4. Anyonik-Katyonik Toplayıcılar Karışımı ile Yüzdürme

Yüzdürme sistemlerinde anyonik ve katyonik toplayıcıların birlikte kullanılmasına ilişkin ilk öneri herhalde Schulman(87) tarafından yapılmıştır. Böyle bir uygulamanın mika yüzdürmesinde kullanılışı daha önceki yayında özetlenmiş idi(3). Feldspat zenginleştirilmesi için anyonik katyonik toplayıcıların birlikte kullanılmasını öneren ilk patent Bunge, Baarson ve Treweek(88) tarafından alınmış ve primer amin veya primer amin tuzunun etoksillenmiş ya da propoksillenmiş yağ asidi, yağ amid ya da yağ aminin koşullandırma sırasında birlikte kullanılmasını önermiştir. 1967'de Revnitsev(6), karışık toplayıcıların kullanılmasını Sovyetler Birliği'nde önermiştir. 1972'de Verheyden ve Hartmann(89), amonyum ya da amin tuzlarının, ester-sulfonatların, esteramin tuz sulfonatları karışımlarının veya amonyum ve amin sulfonat tuzları karışımlarının yüzdürmede kullanılabilirliğini önermişlerdir. Aynı yıl Japonya'da Katayanagi(90) alifatik amin tuzları ile sulfonatların birlikte kullanılabilirliğini göstermiştir. Bu araştırmacıya göre

işlem hidrofliorik asit kullanmaksızın 12°C'dan daha yüksek sıcaklıklarda ve pH = 2,5'da yapılmakta, yüzdürme atığı su çok berrak, pH 6,5-7,0 arasında ve 0,01 ppm'den daha az bir amin içeriğinde olmaktadır. Katayanagi daha sonra(91) aynı işlemin pH değeri HCl kullanılarak 2,0'ye ayarlanmış ortamda alkil sulfonik asit tuzları ile birlikte (yüksek alkil amin içeren veya içermeyen) yüksek alkil-alkilen diamin karışımı kullanılarak da yapılabileceğini önesürmüştür. Katayanagi ve arkadaşlarına göre(92) alkil-alkilen diaminin (N-alkil-trimetilendiamin) asit devrede feldspat yüzeylerine tek başına soğurumu yüzdürme vermeye yeterli olmamakta ve toplayıcı yüzesoğurumu petrol sülfonatları kullanılarak pekiştirilmektedir.

Alkali feldspatlar ile birlikte ilmenit, rutil, grön ve monazitin de karışık toplayıcılar ile ve tek aşamada yüzdürülebilecekleri öne sürülmüştür(93). Aynı şekilde Shimoizaka ve Nakatsuka(94) da, N-alkil-trimetilendiamin asetatin petrol sülfonatu ile  $H_2SO_4$  ya da HCl kullanılarak pH değeri yaklaşık 2,0'ye getirilmiş ortamlardaki yüzdürme sonuçlarının fluorür canlandırması yöntemi ile elde edilen sonuçlardan daha kötü olmadığını belirtmişlerdir.

## 6. SONUÇ

Granit, pegmatit vb. kayalardan ya da bunların bozunmuş ürünlerinden köpüklü yüzdürme ile feldspat/kuvars ayırımına ilişkin ve 1980 yılına kadar Olan yayınların incelenmesi, uygulama sırasında oluşan yüzey kimyasal olayların anlaşılmasında ve giderek uygulama teknolojisinde belirli bir aşama yapıldığını göstermiştir. Yüzey kimyasal olaylar ile bunun teknolojiye yansması özetle şöyledir:

Fluorür içermeyen asit ortamlarda amin toplayıcı kullanarak yapılacak yüzdürme, feldspat yüzeylerinin uyuşumsuz çözünmeye uğrayıp silis benzeri bir yapı kazanması ve dolayısıyla ayrılacak kuvarsa benzer bir yüzey elektriksel yükü kazanması nedeniyle yeterince seçimli olmamaktadır. Feldspat yüzeylerindeki bu uyuşumsuz çözünme olayının fluorürün kullanılmadığı belirtilen yöntemlerde olumsuz etki göstermesi beklenir, örneğin, yüzey elektriksel yükünü arttırmak için heksametafosfatın kullanıldığı yöntemin ancak bozunmamış, taze kırılma yüzeyleri veren kayalara uygulanabileceği ve başarısının yüzeyel alüminyumsuzlaşma ile sınırlı olacağı beklenir. Keza, anyonik toplayıcıların yüzesoğurulmaları yoluyla katyonik toplayıcıların

feldspat yüzeylerinde oluşturacakları hemi-miseli, kuvars yüzeylerinde oluşabilecek hemi-misele oranla daha çok pekiştirmelerine bağlı olacaktır. Böyle bir durum ise anyonik toplayıcıların feldspat yüzeylerinde kimyasal yüzesoğurum yapabilecekleri (veya, fiziksel yüzesoğurum için artı yüklü olacak) alüminyum, toprak alkali vb. konumların bulunmasına bağlı olacağından uyuşumsuz çözünme ile yüzeyel alüminyumsuzlaşmadan büyük ölçüde etkilenecektir. Bu nedenle bu tür yöntemler henüz endüstriyel ölçekte başarı ile uygulanmamaktadır. Ek olarak, böyle bir yöntemle feldspatlar arası seçimli zenginleştirme imkanının da şüpheli olacağı sanılmaktadır.

Asit palplarda uygulanan fluorür ile canlandırmada, kristal yapısındaki oksijen ve/veya hidroksil iyonlarının yerine fluorür iyonlarının girmesi ile topotaktik olarak feldspat yüzeylerinde hiyerarit benzeri yeni bir faz oluşurken kuvars yüzeylerinde böyle bir oluşum söz konusu olmamaktadır. Bu yeni bileşik, sulu çözelti içinde bulunacak olanları potansiyel belirleyen iyon olarak davranacak metal iyonları ve  $SiF_6^{2-}$  birimlerinden oluşmakta ve, oluşmanın topotaktik olması nedeniyle, bu birimlerin kristalografik dizilimleri, muhtemelen, altındaki feldspatın  $SiO_4^{4-}$  birimlerinin dizilimlerine benzetilmektedir. Böylelikle kuvars ve feldspata özgü potansiyel belirleyen iyonlar arasında bir farklılaşma oluşturularak feldspat/kuvars ayırımının seçimliliği büyük ölçüde arttırılabilmektedir. Buna ek olarak, farklı feldspat yüzeylerinde oluşacak ve su içindeki çözünürlüğü az, tuz türünde olan bu farklı hekzafluorosilikat fazlarının gerek, asimetrik olması beklenen, YSN değerleri arasındaki farklılıktan, gerekse bu fazların katyon konumlarının çaplarının kullanılan toplayıcının iyonsal ucu ile uyuşması veya uyuşmamasından yararlanılarak feldspatlar arası seçimli yüzdürme olanakları geliştirilebilmektedir. Ancak bozunmuş kayalarda feldspat yüzeylerinin silisifiye olup kuvarsa benzemesi ve/veya süreç parametrelerinin iyi denetlenememesinden kaynaklanan yüzeyel uyuşumsuz çözünme bütün bu olayları engelleyerek tesisteki üretim başarısızlığına yol açmaktadır. 1980 yılına kadar yapılmış yayınların bu incelemesi feldspat/kuvars ayırımında köpüklü yüzdürme hücrelerinde olan fizikokimyasal olayların anlaşılmasında yapılan bu büyük ilerlemeye rağmen, bu ana sorunun bütün dünyada henüz endüstriyel düzeyde çözümlenememiş olduğu ortaya çıkarmıştır.

## KAYNAKLAR

1. "Froth Flotation-50th Anniversary Volume" (1962), American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., New York, A.B.D. (Editör: D.W. Fuerstenau).
  - a) CRABTREE, E.H. ve VINCENT, D.C., a.g.e. Bölüm 3, s. 52.
  - b) THOM, C, a.g.e. Bölüm 13, s. 329 ve 341-342.
  - c) BAARSON, R.E., RAY, C.L. ve TREWEEK, H.B. a.g.e., Bölüm 17, s. 435-466.
  - d) APLAN, F.F., ve FUERSTENAU, D.W., a.g.e., Bölüm 7, s. 200.
  - e) de BRUYN, P.L. ve AGAR, G.E., a.g.e. Bölüm 5, s. 96-98.
2. MANSER, R.M., "Handbook of Silicate Flotation", (1975) Warren Spring Lab., Stevenage, England.
3. UTINE, M.T. ve KAYNARCA, A.; "Mika Üretimi ve Hazırlanması Açıklamalı Bibliyografya", Yerbilimleri (1976) Cilt 2, Sayı 2, s. 294. .
4. PARKS, G.A., Stanford University, Kalifornia, A.B.D. (1969), Kişisel görüşme ve yazar ile ortaklaşa yapılan yayımlanmamış özel çalışma.
5. UHLIG, D., ROSENBAUM, A., SRTTE-ZOELLUER, F., RUMP, H., "Problems of producing High-Quality Potash Feldspar for the Glass and Ceramic Industries. Part II. Technological Problems of Dressing Feldspar Sands and Quality of Dressing Products", Silikattechnik (1978). C. 29<12), s. 357-62.
6. REVNITSEV, V.I. ve PESKOV, V.V., "Flotation of Feldspar-Quartz Rocks", S.S.C.B. Patenti No. 194.683 (Nisan 1967). CA 68:61063 V.
7. LIDSTRÖM, L., "Bonding of Amines to Silicates", Surface Chemistry (1965) S. 42-53 (Ed: Ekwall, P., Groth, K., ve Runnström-Reio, V., Munksgaard, Kopenhag).
8. DEAN, R.S. ve AMBROSE, P.M., "Development and use of Certain Flotation Agents" (1944). USBM., Bulletin No. 449.
9. SMITH, R.W., "Activation of Beryl and Feldspar by Fluorides in Cationic Flotation systems", Trans. AIME/SME., (1965), c. 232, 160-168.
10. SULIIN, D.B. ve SMITH, R.W., "Hallimond Tube Investigation of Fluoride Activation of Beryl and Feldspar in Cationic Collector Systems", Trans-Instn. Min. Metall. (1966), C. 75, S. C333-336.
11. SMITH, R.W., SMOLIK, T.J., "Infrared and X-Ray Diffraction study of Activation of Beryl and Feldspars by Fluorides in Cationic Collector Systems" Trans-AIME/SME (1965), c. 2^2, s. 196-204.
12. SMITH, R.W., ve AKHTAR, S., "Cationic Flotation of Oxides and Silicates". "Flotation" A.M. Gaudin Memorial Volume, Cilt I, Bölüm 6, (1976), (Ed. M.C Fuerstenau, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York.)
13. YANIS, N.A. ve GORELIK, R.I., "Effect of Hydrofluoric Acid on the Flotation of Feldspar and Quartz", Tr. Vses. Nauchno-Issled. Proektn. Inst. Mekh. Ob-rab. Polezn. Iskop. (1973), 138, s. 5-13. (CA. 85: 145271d).
14. BUCKENHAM, H.H. ve ROGERS, J., "Flotation of Quartz and Feldspar by Dodecylamine", Trans. Instn. Min. Metall., (1954), 64, S. 11-30.
15. LINDSTRÖM, L., "Amine Flotation of Ores and Silicates", Acta Polytech. Scand., Chem. Met. Ser., (1967), 1125.
16. WARREN, L.J. ve KITCHENER, J.A., "Role of Fluoride in the Flotation of Feldspar: Adsorption on Quartz, Corundum and Potassium Feldspar", Trans. Instn. Min. Metall. (1972). 81, C. 137-147.
17. Referans 16 üzerinde tartışma, Trans. Instn. Min. Metall. (1973), 82, C. 175-181.
18. SCHUBERT, H., ve ABIDO, A.M., "Activation of Orthoclase by Means of HF During Flotation with Cation Active Collectors", Bergakademie, (1967), 19(10), S. 601-605. (CA: 68:14551W).
19. LI, H.C., ve de BRUYN, P.L. "Electrokinetic and Adsorption Studies on Quartz", Surface Sei. (1966), 5, S. 203-220.
20. van LIER, J.A., de BRUYN, P.L. ve OVERBEEK, J.Th.G., "The Solubility of Quartz", J. Phys. Chem. (1960). 64, S. 1675-1682.
21. KULKARNI, R.D., ve SOMASUNDARAN, P., "Effect of Pretreatment on the Electrokinetic Properties of Quartz", Int'l. Jour. Min. Proc. (1977), 4, s. 89-98.
22. FOGLE, H.S., LUND, K., ve MCGUNE, C.C., "Acidization III. Kinetics of the Dissolution of Sodium and Potassium Feldspar in HF/HCl Acid Mixtures.", Chem. Eng. Sei., (1975), 30(11), s. 1325-32.
23. KITCHENER, J.A., "Surface chemistry of Oxides", Drsc. Farad. Soc. No. 52, (1971)'de Tartışma oturumunda belirtilmiş, s. 379-380.
24. JAMES, S.D., "Electrochemistry of the Interface Between Some Aluminosilicate Crystals and Salt Solutions. I. Surface Conductivity", J. Phys. Chem. (1966). 70(11), s. 3447-3454.
25. BUCHANAN, A.S., ve JAMES, S.D., "Electrochemistry of the Interface Between Some Aluminosilicate Crystals and Salt Solutions. II. Electrokinetic charge", J. Phys. Chem. (1966), 70(11), s. 3455-3458.
26. SİLLEN, L.G., ve MARTELL, A.E., "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", The Chemical Society (London), Special Publ. No. 17, (1964).
27. SİLLEN, L.G., ve MARTELL, A.E., "Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Supplement No. 1", The Chemical Society (London), Special Publ. No. 25,(1971).
28. LATIMER, W.M., "Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aquesus Solutions", Prentice-Hall, Inc., (1952).
29. BUTLER, J.N., "Ionic Equilibrium-A Mathematical Approach", Addison. Wesley Publ. Co., (1964).
30. WAGMAN, D.D., EVANS, W.H., PARKER, V.B., HALOW, I., BAILEY, S.M., ve SCHUMM, R.H., "Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties" Technical Note 270-3 ve 270-4, A.B.D., National Bureau of Standards, (1968 ve 1969).
31. KOLTHOFF, I.M., SANDELL, E.B., MEEHAN, E.J., ve BRUCKENSTEIN, S., "Quantitative Chemical Analysis", 4 cü Baskı, The Macmillan Co., (1969).
32. GOGUADZE, L.D., "Interaction of the Cationic Collector with the Surface of Some Non-Sulfide Minerals", Tr. Kavk. Inst. Miner. Syr'ya, (1972), 10, (Ser. Technol.) s. 89-93. (CA. 83: 16172g).

33. READ, A.D., ve MANSER, R.M., "The Action of Fluoride as a Modifying Agent in Silicate Flotation", Warren Spring Laboratory, Stevenage, Mineral Processing Information Note No. 8, (1974), (CA. 86 : 31539n).
34. GOGUADZE, D.L., "Concentration of Drizuli Pegmatites", Tr. Kavkazsk Inst. Min. Syr'ya. (1963) No. 5, (CA. 64: 12237a).
35. REVNIVTSEV, V.L., ve PUTRIN, A.M., "Technology of the Complex Treatment of Takob Granite Deposit", Fiz. Khim. Osn. Kompleks Pererab. Rud. Svednei Azii., (1970), s. 271 (CA. 75: 43501y).
36. TALLALOV, A.V., ve UVAD'EV, M.I., "The Glass-Ceramic Raw Material from Granite", Razvedka. Okhrana Nedr. (1963), 29(11). (CA. 60: 11715h).
37. RAVNIVTSEV, V.I., PUTRIN, A.M. PRYANICHNIKOV, E.V., ve ONUSHKO, V.N., "Preparation of Feldspars from Waste Products of Rare Metal Ore Beneficiation", Steklo. Keram. (1973) (5), s. 10-11. (CA. 79: 69103r).
38. KOZHUKHOVSKAYA, A.N., ve MITROFANOV, G.I., "Flotation of Feldspars from Gravitation Tailings of Rare-Metal Pegmatites", Tsvet, Metal. (1974), (1), s. 6-7. (CA. 80:122865h).
39. ANATELS, S., ve LUDMILA, R., "Complex Beneficiation of Feldspar Pegmatites from Voinesa Deposit", Cercet. Miniere. (1968), 11, s. 337-344. (CA. 74:66147n).
40. MARIUS, C, ve LAURA, H., "Dressing of Mica Ores and Separation of Potassium Feldspars from the Sodium ores from Pegmatites by Flotation", Cercet-Miniere, (1970). 11, s. 331 (CA. 74: 102590n).
41. CRISTOVICI, M., APOSTOLESCU, E., HANCU, L., ve MIHAILESCU, A., "Beneficiation of the Pegmatite from Armenis", Cercet. Miniere (1970), 13, s.269-274. (CA. 79:7446q).
42. MILAN, O., ve IVAN, S., "Possible Beneficiation of Feldspathic Sands by Flotation", Sklar. Keram. (1969), 19(9), s. 239 (CA. 72: 68724f).
43. MILOS, M., "Possibility of Concentrating Useful Components of Prokopulje Pegmatites in Separate Concentrates.", Technical (Belgrad) (1972), 27 (5), s. 892 (CA.77: 141909e).
44. OH, J.K.Ç., ve YOO, T., "Recovery of Quartz and Feldspar from Granite by Flotation" Kwangsan Hakhoe Chi, (1972), 9(2), s. 46 (CA. 78: 74213d).
45. SHIN, B.S., ve OH, J.S., "Flotation Characteristics of Quartz and Feldspar", Taehan Kwangsan Hakhoe Chi (1974), 11(4), s. 204-10. (CA. 82: 173088f).
46. KENJI, T., "Recovery of Feldspar by Flotation", Seramikkusu, (1968), 3(12), s. 986 (CA. 70: 89204k).
47. BHAPPU, B., "Recovery of Valuable Minerals from Pegmatite Ores", New Mex. Bureau of Mines, Min. Resources.Circ.(1964), 70, s. 1-29. (CA. 61: 3977d).
48. THOMAS, E., ve RICTHERY, R.A., "Separation of Feldspar, Quartz and Mica from Granite", U.S. Bur. of Mines, Rept. Inv. No. 7245. (1969).
49. EDDY, W.H., ve BROWNING, J.S., "Selective Flotation of Minerals from North Carolina Mica Tailings", U.S. Bur. of Mines, Rept. Inv. No. 7319. (1969).
50. EDDY, W.H., COLLINGS, E.W., BROWNING, J.S., ve SULLIVAN, G.V., "Recovery of Feldspar and Glass Sand from South Carolina Waste Granite Fines", U.S. Bur. of Mines, Rept. of Inv. No. 7651 (1972).
51. JOY, A.S., MANSER, R.M., LLOYD, K., ve WATSON D., Flotation of Silicates. 2. Adsorption of Ions on Feldspar in Relation to Its Flotation Response", Trans. Instn. Min.Metall. (Sect.c), (1966), 75,s.C81-C86.
52. SUSKIKOV, G.F., ve POTAPENKO, V.E., "Depressing Action of Sodium Fluorosilicate in the Flotation of Nepheline Ore", Obogashch. Rud., (1966), 11(3), s. 15-19. (CA. 66:13068r).
53. a) FILIMINOV, N.V., "Depression of Feldspar and Micas by Sodium Hexafluorosilicate", Obogashch Rud. (1972), 17(5), s. 13-16. (CA. 78:16156lj).  
b) ————— "Depression of Feldspars and Micas with Sodium Hexafluorosilicate". Nauch. Tr., Inkutsk. Nauch. —Issled. Redk. Tsvet. Metal. (1972), No. 26, s. 28-37. (CA. 80:16985n).
54. EITEL, W., "The Physical Chemistry of Silicates", The University of Chicago Press, (1954).
55. CORRENS, C.W., Norsk. Geol. Tidskr. (1962), 42(2) s. 1972. (Referans, 7'den alınmıştır).
56. HARVEY, K.B., ve PORTER, G.B., "Introduction to Physical Inorganic Chemistry", Addison-Wesley Publ. Co., Reading, 1963.
57. COTTON, F.A. ve WILKINSON, G., "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Publ. New York, 1966.
58. STUMM, W., ve MORGAN, J.J. "Aquatic Chemistry", Wiley-Interscience. Publ. New York, 1966.
59. ZADOROZHNYAYA, F.I., "Effect of Fluoride Ions on the Selectivity of the Flotation of Aluminosilicates and Quartz", Soversh. Technol. Obogashch. Miner. Syr'ya. (1977), s. 17-26, (CA 90: 210637x).
60. UTINE, M.T., Yayınlanmamış çalışma. Bu çalışma ile doğrudan ilişkili olmaması nedeni ile ayrı bir yayında verilmesi planlanmaktadır.
61. DERKACH, A.G., KOGAN, D.I. ve PRADED, G.P., "Interaction of the Cationic Collector ANP-14 with Hydrofluoric Acid", Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tsvet. Met., (1971), 14(5), s. 28-31. (CA. 76:74930u).
62. YANIŞ, N.A., ARKHANGEL'SKAYA, ve GORELIK, R.I., "Distribution of Potassium and Sodium Feldspars by Flotation" Obogashch. Rud (1967), 12(3), s. 8-13. (CA. 68:70698m).
63. KOVALENKO, V.I., "Flotation Beneficiation of Feldspathic Raw Material by Using Potassium and Sodium Chlorides", Obogashch. Rud (1967), 12(1), s. 8-11. (CA. 68: 41658t).
64. YANIŞ, v.d. (1968), SSCB Patent No. 227.234 (North O., Mineral Exploration, Mining and Processing Patents", kendi adına basım, 1969).
65. STARIKOVA, L., "Production of Feldspar Concentrate with a High K<sub>2</sub>O : Na<sub>2</sub>O Ratio", Proekt-Inst. Rudodubiv Obogat., (1968), 7(7), s. 93-96. (CA. 72: 33754p).
66. REVNIVTZEV, V.I., v.d. "Flotation Separation of Minerals of the Isomorphous group of Feldspars", 8th. Int. Min. Proc. Cong. Leningrad (1968), D7.
67. REVNIVTZEV, V.I., ve PUTRIN, A.M., Industrial Flotation Concentration of Granite with the Separation of Microcline, Plagioclase and Quartz Concentrates", Steklo Keram. (1969), 26(1), s. 29-31.
68. DULGOSZ, W., ve OCIEPA, Z., "Provisional Investigation, on Selective Flotation of Feldspar", Zesz. Neuk, Akad-Gom.-Hutn., Cracow. Zesz. Spec, (1972), 39, s. 65-81. (CA82:5657x).

69. DLUGOSZ, W., ve OCIEPA, Z., "Possibility of Collective and Selective Flotation of Feldspars from Granite", *Szko Ceram.* (1974), 25(5), s. 136-139. (CA81:95545r).
70. KLUENKER, H.D., BREHLER, B., ve CLEMENT, M., "Flotation Investigations on Structurally Different Alkali Feldspars", *Keram. Z.*, (1974), 26(1), s. 17-21. (CA. 81: 65680p).
71. SEVERİN, P., BREHLER, B., ve CLEMENT, M., "Investigations on Alkali Feldspars to Determine the Relationships Between Crystal Structure and Floatability", *Keram. Z.*, (1978), 30(1), s. 21-23. (CA. 89: 61860q).
72. SHEIKO, N.V., "Mechanism of Feldspar Flotation in the Presence of Electrolytes", *Izv. Vvssh. Ucheb. Zaved., Isved. Met.*, (1972), 15(6), s. 36-39. (CA. 79: 55479z).
73. YANIŞ, N.A., ve GORELIK, R.I., "Question of the Effect of Selective Repressions on the Flotation of Feldspars" *Tr. Vses. Nauchno-Tssled. Proektn. Inst. Mekh. Obrab. Polezn. Iskop.* (1973). 138, s. 14-20. (CA. 85: 126713h).
74. MASLOVA, S.G. ve POPUGAEVA, N.A., SSCB Patent No. 710, 644 (1980), CA. 92: 131,568p).
75. KL Y ACHIN Y V.V., GABDULKHAEV, R.L. ve RUTRIN, A.M., SSCB Patent No. 568.459 (1977), (CA. 87: 170966h).
76. KLYACHIN, V.V., DENISOVA, N.N., ve KROPANEV, S.I., SSCB Patent No. 213,724. (1968). (CA. 69: 28956q ve North, O., "Mineral Exploration, Mining ve Processing Patents", kendi adına basım, 1969).
77. KLYACHIN, V.V., "New Efficient Reagents for the Flotation of Feldspar Raw Material", *Steklo Keram.*, (1972), 9, s. 30-31. (CA. 78: 6010k).
78. GOGUADZE, L.D., "Use of Hydrofluoric Acid Substitutes During Beneficiation of Pegmatites and Granites", *Tr. Kavk. Inst. Miner. Syr'ya*, (1972), 10, (Ser. Tekhnol.), s. 97-103. (CA. 83: 100193x).
79. SHELKOVA, S.A., EGOROV, A.M., REPINA, E.B., ve GERASIMOVA, N.I., "Selective System for the Preparation of Concentrates from Feldspathic Pegmatites," *Steklo Keram.*, (1979). 5, s. 17-19. (CA. 91:24593a).
80. a) CZYGAN, W., "Separation of Nepheline and Feldspar by Flotation", *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.* (1967), (2-3), s. 84-89. (CA. 67: 13346a).  
b) ————"Methodical Improvements of the Flotation of Feldspar and Nepheline", a.g.e. (1974), (1), s. 42-48. (CA. 80:28037 p).
81. Van OLPHEN, H., "An Introduction to Clay Colloid Chemistry", *Interscience Publ. New York.*, 1963, s. 113.
82. Alman Patent No. 1.229,472 (1966) ve İngiliz Patent No. 1.093.504. (North, O., "Mineral Exploration, Mining and Processing Patents" kendi adına basım, 1967).
83. SHAPOLOV, G.M. ve POLKTN, S.I., "Flotation Properties of Pyrochlore, Zircon, and Associated Minerals", *Sborn. Nauch. Trud. Moscov. Inst. Tsvet. Metal, izolata*, (1958). 31, s. 256-268 (CA. 54:19363 e) (Ref. 2'den alınmıştır).
84. NIKEL'SKAYA, N.I., ve SKOBEEV, I.K., Effect of Salts of Multivalent Cations on the Floatability of Certain Silicate Minerals", *Tr. Irkutsk Politekh. Inst.* (1967), No. 33, s. 135-140 (CA. 68: 116041x).
85. a) ARSENT'EV, V.A., "Separation of Quartz and Feldspars by an Anionic Collector", *Nov. Issled. Khim., Met. Obogashch.* (1971), No. 3, s. 3-7. (CA. 80:110462m).  
b) ARSENT'EV, V.A., GORLOVSKII, S.I., ZAKHVATKIN, V.V., ve KHOBOTOVA, N.P., "Production of Feldspar Concentrates in a Noncorrosive Medium", *Obogashch. Nemet. Polezn. Iskop.*, (1974), 1, s. 7-9. (CA. 85: 36564f).
86. KLYACHIN, V.V., v.d., SSCB. Patent No. 236.374 (1969). (North, O., "Mineral Exploration, Mining and Processing Patents", kendi adına basım, 1970).
87. SCHULMAN, J.H., "Oppositely Charged. Mixed Collectors in Flotation", *surface Chemistry* (1965), s.9-18. (ed. Ekwall, P., Groth, K., ve Runnström-Reio, V., Munksgaard, Kopenhagen, 1965).
88. A.B.D. Patenti No. 3.179.250 (1965) ve Kanada Patenti No. 709.873. (North, O., *Mineral Exploration, Mining and Processing Patents*" kendi adına basım, 1965).
89. İngiliz Patent No. 1.259.738 (1972). (North, O., "Mineral Exploration, Mining and Processing Patents", kendi adına basım, 1972).
90. a) Japon Patent No. 72,22805 (1972); (CA. 79: 147840p).  
b) KATAYANAGI, T., "Beneficiation of Feldspar without using Hydrofluoric Acid", *Seramikkusu*, (1973), 8(1), s. 58-61. (CA. 79:55468v).
91. Japon Patent No. 75, 11902 (1975), (CA. 82:142263 e).
92. SHIMOIZAKA, J., NAKATSUKA, K., ve KATAYANAGI, T., "Separation of Feldspar from Quartz by a New Flotation Process", *World Min. Met. Technol., Proc. Jt. MMIJ-AIME Meeting*, (1976), 1, s. 423-438. (Ed. Weiss, A., AIME, New York).
93. McEWEN, R., HANSEN, G.W., LEE, C.F., "Single-Stage Flotation of Alkali Feldspars, Ilmenite, Rutile, Garnet and Monazite with Mixed Cationic/Anionic Collectors", *Trans. AIME/SME.*, (1976), 260(1), s. 97-100.
94. SHIMOIZAKA, J., NAKATSUKA, K., "Separation of Feldspar from Quartz by a New Flotation Process", *Technol. Rep. Tohoku Univ.*, (1978), 43(1), s. 137-49. (CA. 90:57268f).
95. WELLS, J.R.—"Feldspar, Nepheline, Syenite, and Aplite", *Minerals Yearbook*, 1971, Voll., U.S. Bureau of Mines (1973), s. 499-508.
96. UTİNE, M.T., "Kuvars, Feldspat, Klinoptilolit ve Alumine Yüzeylerine Metilen Mavisi, Amonyum ve Oktilaminyum İyonlarının Soğurumu", *Yayımlanmamış Doçentlik Tezi, Hacettepe Üniversitesi* (1981), 184 s.
97. SHAW, D.J., "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", *Butterworths and Co., London* (1975).